

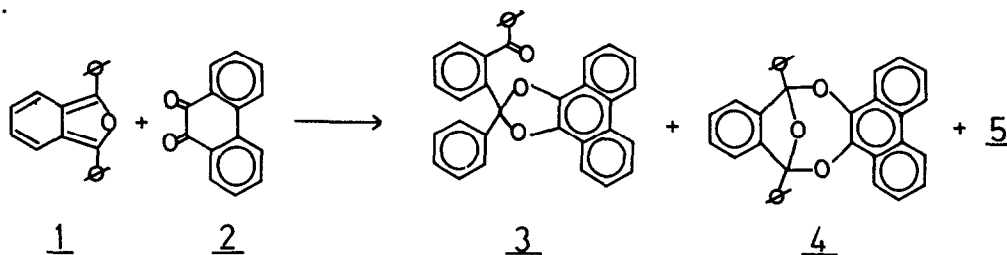
PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON O-CHINONEN MIT ISOBENZOFURANEN.

Willy Friedrichsen

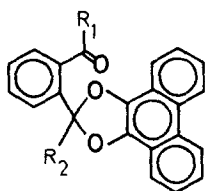
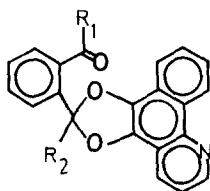
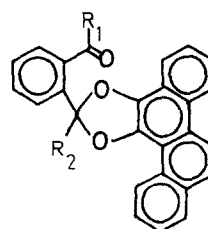
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Received in Germany 22 February 1969; received in UK for publication 3 March 1969)

Die Reaktion photochemisch angeregter o-Chinone mit Olefinen führt zu 2,3-Dioxenen, Oxetanen (1) und  $\alpha$ -Hydroxyketonen (2). In neuester Zeit ist auch die Bildung von Dioxolen beschrieben worden (3). Im Zusammenhang mit Photoadditionen an Diene vom Typ des Isobenzofurans haben wir die Reaktionen dieser Verbindungsklasse mit  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen untersucht und dabei gefunden, daß sich - in Abhängigkeit von der Struktur des Isobenzofurans und der eingesetzten Dicarbonylverbindung - Dioxole und 6H,11H-Dibenzo[b,f]-[1,4]dioxocin-Derivate bilden (4). Aus 1,3-Diphenylisobenzofuran 1 und Phenanthrenchinon 2 erhält man die Verbindungen 3 und 4 (5). Als Nebenprodukt entsteht das Photodimere des Isobenzofurans (5).



Die genannten Additionsprodukte erhält man nur von o-Chinonen (Phenanthrenchinon, Benzo[h]chinolindion[5,6], Chrysendion-(5,6)), nicht jedoch vom Benzil und dem 4,4'-Dimethoxybenzil. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß eine Verbindung vom Typ 4 bisher nur in dem einen beschriebenen Falle isoliert werden konnte, während andere Isobenzofurane und o-Chinone nur zu den Dioxolen (6b, 7a, 8a,b,c) führen. Zudem ist die Bildung von 4 lösungsmittelabhängig: während in Benzol neben 60 % 3 ca. 10 % 4 entsteht, bildet sich 4 in Acetonitril bzw. Essigester nur in Spuren bzw. gar nicht.

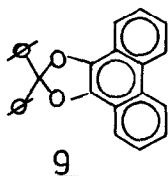
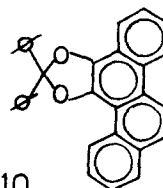
6ba.)  $R_1=R_2=\text{Phenyl}$ ;c.)  $R_1=\text{Phenyl}$ ;  $R_2=\text{Duryl}$ 7ab.)  $R_1=\text{Duryl}$ ;  $R_2=\text{Phenyl}$ 8a,b,c

Die angegebenen Strukturen für die Verbindungen vom Dioxoltyp gründen sich auf folgende Befunde. Die osmometrische Molmassebestimmung (6) ergibt die erwarteten Werte. Die NMR-Spektren zeigen nur aromatische Protonen, sodaß die Möglichkeit einer Addition an eine Doppelbindung des Isobenzofurans entfällt. Für die IR-Spektren (Tab. 1) sind die C=O-Bande und eine C=C-Bande charakteristisch, die auch bei den SCHÖNBERG-Addukten des Phenanthrenchinons gefunden wurde (7).

Tabelle 1: IR-Banden der Dioxole

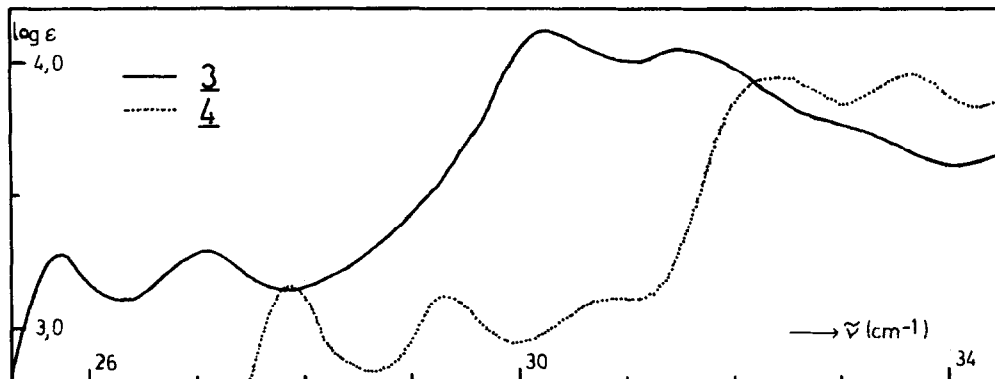
Verbindung	C=O	C=C (in $\text{cm}^{-1}$ )
<u>3</u>		1664 (fallen zus.)
<u>6b</u>	1681	1667
<u>7a</u>		1668 (fallen zus.)
<u>8a</u>	1673	1648
<u>8b</u>	1680	1647
<u>8c</u>	1668	1653
<u>9</u>	-	1660
<u>10</u>	-	1642

Die zu Vergleichszwecken synthetisierten Verbindungen 9 und 10 (8) zeigen die angegebenen Banden.

910

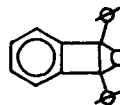
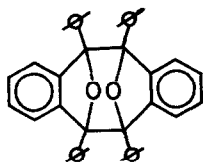
Charakteristisch und für die Struktur beweisend sind die UV-Spektren (Abb.1). Sie zeigen eine Feinstruktur und sind den Spektren der Vergleichsverbindungen (9 bzw. 10) sehr ähnlich.

Abb. 1 (UV-Spektren von 3 und 4)



Die Verbindung 4 stellt das erste Beispiel einer (4+4) $\pi$ -Cycloaddition eines o-Chinons an ein Dien dar. Beweisend für die angegebene Struktur ist neben der osmometrisch bestimmten Molmasse (6), dem NMR-Spektrum (nur aromatische Protonen) und dem IR-Spektrum (keine C=O-Bande) das UV-Spektrum (s. Abb. 1), welches eine ähnliche Feinstruktur wie die Spektren der Dioxole und der Dioxene (7, 9) zeigt. Die Maxima sind jedoch hypsochrom verschoben.

Die Struktur des Photoproduktes vom 1,3-Diphenylisobenzofuran (10) ist mehrfach diskutiert worden. Die auf Grund spektroskopischer Befunde (Endabsorption im UV, nur aromatische Protonen im NMR) vorgeschlagene Formel 5 (11) ist neuerdings (12) angezweifelt worden.



Wir haben jedoch durch eine osmometrische Molmassebestimmung festgestellt, daß es sich bei dem Photoprodukt nicht um ein Monomeres (11)(12), sondern um das Dimere 5 handelt. Damit ist die Struktur dieses lange bekannten Photoproduktes bis auf die Symmetrie ( $C_{2h}$  bzw.  $C_{2v}$ ) geklärt.

## Literatur und Anmerkungen.

1. Übersicht: G.Pfundt und G.O.Schenck in J. Hamer, Ed., 1,4-Cycloaddition reactions, Academic Press, New York 1967, S. 345.
2. S.Farid, Chem. Comm. 1968, 412.
3. S.Farid, D.Hess, G.Pfundt, K.-H.Scholz und G.Steffan, Chem. Comm. 1968, 638; G.Steffan, Chem. Ber. 101, 3688 (1968).
4. Die benzolischen Lösungen der Substanzen (ca.  $10^{-3}$ m) wurden in einer Tauchlampenapparatur aus Solidexglas bei ca.  $15^{\circ}$  unter Reinst- $N_2$  mit einem Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 W (philips) bestrahlt.
5. Die Photoreaktion von Phenanthrenchinon mit 1,3-Diphenylisobenzofuran ist bereits von A.Mustafa (J. chem. Soc. [London] S 1949, 83) durchgeführt worden; die Nacharbeitung zeigte, daß dem von ihm erhaltenen Produkt nicht die Struktur 4, sondern die eines Dioxols (3) zugeordnet werden muß.
6. Massenspektrometrisch lassen sich die Werte nicht erhalten, da die Verbindungen fast ausschließlich die Fragmente der Komponenten zeigen.
7. Dissertation S.Farid, Universität Göttingen 1967.
8. A.Schönberg und A.Mustafa, J.chem. Soc. [London] 1946, 746; A.Schönberg und G.Schütz, Chem. Ber. 95, 2386 (1962).
9. Dissertation G.Pfundt, Universität Göttingen 1962.
10. A.Guyot und J.Catel, Bull. Soc. chim. France (3) 35, 1124 (1906).
11. P.Courtot und D.H.Sachs, Bull. Soc. chim. France 1965, 2259; D.H.Sachs, Diplôme d'Etudes Supérieures, Université de Paris. Ich danke Herrn Prof. P.Courtot für die Überlassung dieser Arbeit.
12. A.Le Berre und G.Lonchambon, Bull.Soc.chim.France 1967, 4328

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Grewe† für die großzügige Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Habilitandenstipendiums und die Bereitstellung von Sachmitteln.